



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-231018

出 願 人
Applicant(s):

三菱化学株式会社
日本化成株式会社

2001年 7月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3065527

【書類名】 特許願

【整理番号】 J05633

【提出日】 平成12年 7月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/306

【発明の名称】 エッチングプロセスにおける混酸液およびその製造方法
ならびにエッチング方法および半導体装置の製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社 黒崎事業所内

【氏名】 波賀 貞雄

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社 社内

【氏名】 伊藤 勝治

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000230652

【氏名又は名称】 日本化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097928

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 数彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004854

【包括委任状番号】 9300753

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エッチングプロセスにおける混酸液およびその製造方法ならびにエッチング方法および半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含むエッチングプロセスにおける混酸液であって、ヘキサフルオロ珪酸濃度が 1 5 ～ 4 0 重量%であることを特徴とする混酸液。

【請求項 2】 弗酸濃度が 2 ～ 1 5 重量%、硝酸濃度が 2 5 ～ 4 0 重量%である請求項 1 に記載の混酸液。

【請求項 3】 更に、酢酸を含有し、酢酸濃度が 0 . 0 1 ～ 5 重量%である請求項 1 又は 2 に記載の混酸液。

【請求項 4】 シリコン基板のエッチングプロセス用である請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の混酸液。

【請求項 5】 弗酸、硝酸および珪素化合物を反応させてなる、弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含む混酸液の製造方法であって、少なくとも弗酸または硝酸の何れか一方を酸無水物として反応させることを特徴とする混酸液の製造方法。

【請求項 6】 弗酸として無水弗酸を、硝酸として濃度 7 0 重量%以上の硝酸水溶液を使用する請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】 少なくとも、弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含む混酸液を使用してシリコン基板をエッチング処理し、エッチング処理後の混酸液を定量分析し、弗酸濃度 2 ～ 1 5 %、硝酸濃度 2 5 ～ 4 0 重量%及びヘキサフルオロ珪酸濃度 1 5 ～ 4 0 重量%となる様に当該組成の定量分析結果に基づいて濃度が低下した各成分を混酸液に補充し、エッチングプロセスに供給することを特徴とするエッチング方法。

【請求項 8】 エッチング処理後の混酸液がエッチングプロセスに循環され、そして、エッチングプロセスへの各酸成分の補充が当該エッチングプロセスに循環される混酸液に添加することにより行われる請求項 7 に記載のエッチング方法。

【請求項 9】 エッチング処理後の混酸液の一部を循環系より抜き取り、抜き取った混酸液からヘキサフルオロ珪酸を除去して得られた混酸液を当該循環系へ補充する請求項 8 に記載のエッチング方法。

【請求項 10】 シリコン基板またはシリコン薄膜を主体構成する半導体装置のシリコン及び／又はシリコン化合物膜を弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含む混酸液でエッチングするエッチングプロセスにおいて、混酸液中のヘキサフルオロ珪酸濃度が 15～40 重量%であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エッチングプロセスにおける混酸液およびその製造方法ならびにエッチング方法および半導体装置の製造方法に関し、詳しくは、エッチング速度の制御が容易で且つエッチングプロセス系内でのエッチング速度の暴走などが抑制されて安定であり、更に、エッチング廃液の再利用も容易に行える、エッチングプロセスにおける混酸液およびその製造方法ならびに当該混酸液を使用したエッチング方法および半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

コンピュータ等の電子機器分野における半導体装置として、例えば、制御素子や記憶素子としての半導体集積回路や光半導体がある。これらの半導体装置の製造においては、シリコン、GaAs、GaP、InPの基板（ウエハ）に対し、エッチングや金属薄膜の積層などを行って回路が形成される。

【0003】

特にシリコンウエハを使用した半導体装置は、産業上利用範囲も広く、使用量も最も多いので重要である。斯かる半導体装置の製造の場合、基板上に回路を集積する前のウエハ製造においても複数の表面処理などが行われるが、その中のエッチングプロセスは、シリコン基板の状態を決定する上で特に重要である。

【0004】

従来より、上記のエッチングプロセスでは、硝酸、弗酸、硫酸、磷酸、酢酸などの酸性液や複数種の強酸成分を含む混酸液を使用したエッチング、この様な混酸液とNaOH、KOH等のアルカリ性薬液を併用するエッチング、これらに緩衝成分などを含有したものを使用するエッチング等が知られている。例えば、混酸液を使用したエッチング液は、特開平6-314684号公報、特開平6-45314号公報、特開平9-232279号公報、特開平9-266194号公報などに記載され、アルカリ性薬液を使用したエッチング液は、特開平9-266193号公報に記載され、混酸液とアルカリ性薬液との併用例は特開平11-233485号公報に記載されている。

【0005】

シリコンウェハ製造工程は、概略、シリコン結晶インゴットの引き上げ、インゴットのスライス、ラッピング、エッチング、ポリッシングの順に行われる。そして、ラッピング後のウェハは最も精度の高い平坦度が要求され、残留砥粒と加工変質層を取り除くために、エッチングプロセス等により、40～60ミクロン厚さのウェハ表面が取り除かれるが、ラッピング後の形状精度を維持することは困難である。

【0006】

最近、デバイスの集積度が向上するにつれて極めて高い形状精度が要求され、多くのウェハメーカーでは、アルカリエッチングと酸エッチングを組み合わせた併用型エッチングが採用される様になった。そして、シリコンウェハのエッチングプロセスにおける混酸液には、シリカ等を添加し、フルオロ珪酸などの珪素化合物を含有した混酸液も知られており、例えば、特開平10-50682号公報、特開平11-60377号公報、特開平11-194120号公報などにその記載がある。

【0007】

上述した様なエッチングプロセスにおける混酸液は、弗酸、硝酸、酢酸の3成分の混酸液、弗酸、硝酸、磷酸の3成分系の混酸液が一般的に使用されており、また、これらに硫酸を加えた4成分系も知られている。この様な3成分系の混酸液の場合、酢酸や磷酸は、エッチング液のエッチング速度調整を主目的に添加さ

れている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、アルカリエッチングと酸エッチングを組み合わせた併用型エッチングでは、アルカリによるエッチングが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度と大きく、酸によるエッチングは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度と極めて僅かなものにする必要がある。例えば、前述の弗酸、硝酸、酢酸の3成分系混酸液によってこの様な極めて薄いエッチングを行う際には、エッチングプロセスにおける当該混酸液とウエハの接触時間（エッチング完了所要時間）は $5 \sim 20$ 秒と極めて短時間とする必要がある。

【0009】

ところが、上記の様な短時間の操作は、現在のエッチングプロセスマシンの操作速度上無理であり、ウェハ引き上げ操作などで機械的な問題が発生する。この問題の解決手段として、前述の様な混酸液のエッチング速度調整を目的として酢酸やリン酸が添加される。実際、酢酸やリン酸は、シリコンのエッチング反応に直接関与せず、エッチング速度を減少させるインヒビターとして作用している。また、反応生成物のヘキサフルオロ珪酸もインヒビターとして作用する。

【0010】

しかしながら、弗酸、硝酸、酢酸の3成分系混酸液でエッチング速度を減少させるために酢酸濃度を上昇させると、特開平6-314684号公報などに記載されている様に、エッチング反応が不均一になり、その結果、シリコンウェハにエッチングむらが発生する場合がある。これは、硝酸によるシリコンの酸化反応が酢酸の増加により妨げられるためと推定される。すなわち、エッチングプロセスにおける混酸液中に酸化剤濃度分布むらが生じ、シリコンウェハ表面が均一に酸化されないためと考えられる。この理由から、弗酸、硝酸、酢酸の3成分系混酸液によってシリコンウェハをエッチングする際のエッチング速度を抑制し、例えば $1 \mu\text{m/s}$ 以下にするべく酢酸濃度を上昇させることは、エッチングむらが起こり易くなるためにウェハ品質の維持・管理上、困難である。

【0011】

一方、弗酸、硝酸、リン酸の3成分系混酸液においてエッチング速度を減少させ

るために磷酸濃度を上昇させると、新たに調製した新品の混酸液を使用してエッチングを開始した当初においてはエッチング速度が減少するものの、エッチングプロセスを繰り返すうちに、エッチング速度が異常上昇し、エッチング反応が暴走することがある。これは以下の理由によると思われる。

【0012】

すなわち、弗酸と磷酸を混合するとフルオロ磷酸が生成する。このフルオロ磷酸は、シリコンエッチングには直接関与しないが、シリコンエッチングにより生成される水によって著しく加水分解され、エッチング速度を向上させる弗酸と磷酸に解離する。そして、これらの濃度がエッチングの進行と共に向上し、エッチング速度が異常上昇し、エッチング反応が暴走するものと考えられる。この理由から、弗酸、硝酸、磷酸の混酸液によってシリコンウェハをエッチングする際の、エッチング速度を $0.2\mu\text{m/s}$ 以上にした場合、エッチングプロセス中に暴走反応が起こる。この様に弗酸、硝酸、酢酸（又は磷酸）の3成分系混酸液においても、エッチングプロセスにおけるエッチング速度調整以上に、エッチング性能の低下やエッチングプロセスの安定性欠如が大きな問題として未解決のままである。更に、混酸液は、臭気などの問題から、廃液処理面で不都合が生じ、その取り扱い、リサイクルが強く望まれている現状の産業界において重要な問題となっている。

【0013】

更には、前述の通り、フルオロ珪酸などの珪素化合物を含有させた混酸液も知られているが、従来の混酸液では未だ十分な性能が得られておらず、しかも、従来の製造方法ではフルオロ珪酸の含有量を向上させることは困難である。つまり、電子工業用薬品としての通常の弗酸の濃度は50重量%、硝酸の濃度は70重量%であり、これらの薬液を使用して単に混合する方法に場合は、原料酸からの持ち込む水が多く、硝酸および弗酸の濃度が低く且つヘキサフルオロ珪酸濃度も低い混酸液しか調製できない。このような混酸液ではシリコンウェハのエッチング速度が遅すぎて工業的には不適である。また、生成水の除去により各酸の濃度が高められた混酸液の製造においては、脱水のための濃縮や蒸留という操作も必要になり、設備面およびコスト面で不利である。

【0014】

本発明は、上記の実情に鑑みなされたものであり、その目的は、半導体ウェハ、特にシリコンウェハに要求されるウェハの平坦度、光沢度の向上を図り、ウェハ全体の「うねり」を抑制でき、好適なエッチング速度を容易に選択でき、安定したエッチングレイトを持続でき、更には、容易に再利用が出来、再利用場面が拡大された、エッチングプロセスにおける混酸液およびその製造方法ならびに当該混酸液の効率的な使用方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

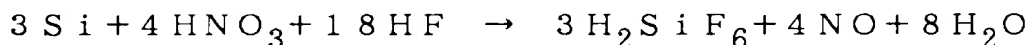
本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、次の様な知見を得た。(1) 特定濃度以上のフルオロ珪酸を含有する混酸液がエッチングプロセスにおける混酸液として優れた性能を有し、しかも、斯かる混酸液は、エッチングプロセスでの使用済み廃液からフルオロ珪酸を分離しすることにより容易に再利用することが出来る。

【0016】

(2) 弗酸および硝酸を含む混酸液によるシリコンウェハのエッチングにおいては、エッチングによって溶解したシリカが混酸液と反応して次の反応式で表される化学反応が起こる。

【0017】

【化1】



【0018】

上記の反応式において、シリコンウェハのエッチングにおいて、弗酸と硝酸が消費され、反応生成物として、ヘキサフルオロ珪酸、水および一酸化窒素が生成される。この際、硝酸または弗酸の少なくとも一方を酸無水物として反応させることにより、シリコンの酸化およびシリコンの酸化膜分解と言う反応で生成するヘキサフルオロ珪酸を利用して、高濃度の硝酸、弗酸およびフルオロ珪酸を含有した混酸液を容易に製造出来る。

斯かる方法は、簡便且つ安全であり、しかも、各成分の濃度を任意に設計し得る

利点を有する。

【0019】

本発明は、上記の知見に基づき達成されたものであり、その第1の要旨は、少なくとも、弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含むエッチングプロセスにおける混酸液であって、ヘキサフルオロ珪酸濃度が15～40重量%であることを特徴とする混酸液に存し、その第2の要旨は、弗酸、硝酸および珪素化合物を反応させてなる、弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含む混酸液の製造方法であって、少なくとも弗酸または硝酸の何れか一方を酸無水物として反応させることを特徴とする混酸液の製造方法に存する。

【0020】

そして、本発明の第3の要旨は、少なくとも、弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含む混酸液を使用してシリコン基板をエッチング処理し、エッチング処理後の混酸液を定量分析し、弗酸濃度2～15%、硝酸濃度25～40重量%及びヘキサフルオロ珪酸濃度15～40重量%となる様に当該組成の定量分析結果に基づいて濃度が低下した各成分を混酸液に補充し、エッチングプロセスに供給することを特徴とするエッチング方法に存し、その第4の要旨は、シリコン基板またはシリコン薄膜を主体構成する半導体装置のシリコン及び／又はシリコン化合物膜を弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含む混酸液でエッチングするエッチングプロセスにおいて、混酸液中のヘキサフルオロ珪酸濃度が15～40重量%であることを特徴とする半導体装置の製造方法に存する。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0022】

(1) 混酸液について：

本発明の混酸液は、少なくとも、弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含むエッチングプロセスにおける混酸液であって、ヘキサフルオロ珪酸濃度が15～40重量%であることを特徴とする。なお、他の成分としては水を含有するが、後述する様に添加物を加えることもある。

【 0 0 2 3 】

ヘキサフルオロ珪酸濃度は、好ましくは20～30重量%、更に好ましくは22～27重量%である。ヘキサフルオロ珪酸濃度が15重量%未満の場合は、エッチング速度が速すぎて実用に適さない場合があり、しかも、その様な組成では、液組成バランスから水が多くなり、ウエハの種類によってはエッチング後の品質に問題が起こる場合がある。ヘキサフルオロ珪酸濃度が40重量%を超える場合は、エッチング速度が遅くなり工業的に不利な場合がある。弗酸および硝酸の含有量は適応するエッチングプロセスにおいて適宜に変更することが出来るが、弗酸濃度は、通常2～20重量%、好ましくは2～15重量%、硝酸濃度は、通常25～60重量%、好ましくは25～40重量%である。

【 0 0 2 4 】

本発明の混酸液の特徴の一つは、酢酸や磷酸を含有せずともエッチング速度を容易に制御でき、しかも、エッチングプロセス系内を安定に維持できる点にあるが、本発明の効果を損なわない限り、酢酸および／または磷酸を含有してもよく、その際の含有量は、混酸液中の濃度として、通常0.01～5重量%、好ましくは2～4重量%である。

【 0 0 2 5 】

本発明の混酸液は、特にシリコンウエハのエッチングプロセス用として好ましい。その理由は、シリコンウエハをエッチングする際、エッチングによってシリカが溶出し、混酸液におけるヘキサフルオロ珪酸濃度の安定化が図られ、ひいてはエッチングプロセス系内の安定化に繋がるからである。

【 0 0 2 6 】

本発明の混酸液にはその効果を損なわない範囲で種々の添加剤を含有させてもよい。例えば、特開平7-183288号公報に記載されている様な界面活性剤を添加することが出来、その添加によりウエハの濡れ性の向上と共に発泡性を押さえる効果が期待できる。界面活性剤はアミン系のものが好ましい。本発明の混酸液はpHが通常1以下の強酸であるが、混酸液のpHは、適用するウエハやエッチングプロセス等によって適宜調整すればよい。

【 0 0 2 7 】

本発明の混酸液は、ウェハ品質に適応した任意のエッチングレイトを容易に設定出来る。また、本発明の混酸液は、酢酸や磷酸を含有せずとも、硝酸、弗酸、シリコンと反応しないヘキサフルオロ珪酸を特定濃度で使用するにより、エッチング速度の調整を行うため、エッチングの安定化が図られる。特にシリコンウェハのエッチングプロセスの場合は、エッチングにより生成されたヘキサフルオロ珪酸をエッチングプロセス系外へ除去し、生成した水を酸無水物で吸収することにより、混酸液の再利用が容易に行えるという特徴を有する。

【 0 0 2 8 】

更に、本発明の混酸液によれば、酢酸や磷酸を含有させる必要がないため、これらの刺激臭などの問題もなく、使用後の処理も容易であり、エッチングプロセス廃液を例えばステンレス表面洗浄液として使用できる等、他分野での再利用の機会が拡大する。

【 0 0 2 9 】

本発明の混酸液において、例えばシリコンウェハに対して $1 \mu\text{m}/\text{s}$ 程度のエッチング速度を得たい場合、弗酸濃度は、通常 $5 \sim 10$ 重量%、好ましくは $7.5 (\pm 1)$ 重量%、硝酸濃度は、通常 $30 \sim 40$ 重量%、好ましくは $35.5 (\pm 1)$ 重量%、ヘキサフルオロ珪酸濃度は、通常 $20 \sim 25$ 重量%、好ましくは $23.5 (\pm 1)$ 重量%にすればよい。また、 $0.5 \mu\text{m}/\text{s}$ 以下のエッチング速度を得たい場合、弗酸濃度は $5.5 (\pm 1)$ 重量%、硝酸濃度は $32.0 (\pm 1)$ 重量%、ヘキサフルオロ珪酸濃度は $28.0 (\pm 1)$ 重量%に調整すればよい。

【 0 0 3 0 】

(2) 混酸液の製造方法について：

本発明の混酸液の製造方法は、弗酸、硝酸および珪素化合物を反応させてなる、弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含む混酸液の製造方法であって、少なくとも弗酸または硝酸の何れか一方を酸無水物として反応させることを特徴とする。すなわち、酸無水物により、電子工業用の弗酸または硝酸の原料酸が含む水と、珪素化合物を溶解した際に生成される水とを吸収し、エッチングに最適な弗酸／硝酸／ヘキサフルオロ珪酸の混酸液を製造することを特徴とする。

【 0 0 3 1 】

本発明の製造方法は、原料酸からの水の持ち込みや硅素化合物との反応により水の生成に影響されず、任意の混酸液組成に設計できるという効果を奏する。本発明で製造された混酸液は、その使用目的にあった最適なエッチングレイトを得ることが出来る。例えば $1 \mu\text{m/s}$ 程度のエッチング速度を目標とした場合は、上述の通り、弗酸濃度は約 7.5 重量%、硝酸濃度は約 35.5 重量%、ヘキサフルオロ珪酸濃度は約 23.5 重量%に調整すればよい。

【 0 0 3 2 】

シリコンウエハに対するエッチング速度が $1 \mu\text{m/s}$ 程度の前述の混酸液を 1 リットル製造する場合は、例えば、弗酸ガス 248 g と硝酸（70 重量%）807 g とを混合し、この混合溶液にシリコン 53 g を溶解すればよい。また、エッチング速度が $0.5 \mu\text{m/s}$ 以下の混酸液を 1 リットル製造する場合は、例えば、弗酸ガス 264 g と硝酸（70 重量%）739 g とを混合し、この混合溶液にシリコン 70 g を溶解すればよい。

【 0 0 3 3 】

図 1 は本発明の混酸液製造に使用する製造設備の一例の説明図である。吸収塔（1）は塩ビ製であり、その内部には弗素樹脂製のラシヒリング（6）が充填されている。吸収塔（1）の下方にはポリエチレン製の調製タンク（3）が配置されている。吸収塔（1）と調製タンク（3）とは循環配管で連結され、循環配管の途中には、塩ビ製のシエルと弗素樹脂製のチューブを備えた冷却器（2）と弗素樹脂製の循環ポンプ（4）とが配置されている。また、吸収塔（1）の下方には、弗酸ポンペ（5）からの供給配管が導入されている。配管は何れも弗素樹脂製である。斯かる材質の装置構成によれば不純物の溶出が防止される。

【 0 0 3 4 】

調製タンク（3）に収容され且つ初期濃度が 70 重量%の硝酸（工業用硝酸）を循環ポンプ（4）によって吸収塔（1）の上部から霧状や液滴状で導入する。その際、冷却器（2）で温度調節を行ってもよい。そして、弗酸ポンペ（5）に充填された無水弗酸（ガス）を吸収塔（1）の下部から導入する。弗酸ガスと工業用硝酸とはラシヒリング（6）の作用によって良好に接触する。ガス状の無

水弗酸と発煙硝酸または濃度 7 0 重量%以上の濃硝酸と反応させる際には激しい発熱を伴う。従って、安全な温度上昇以内になる様に無水弗酸の吹き込み量コントロールする必要がある。

【 0 0 3 5 】

そして、珪酸化合物は、前記の循環系内の任意の箇所から供給しても、循環系外で混酸液と反応させてもよいが、所望組成となった後に調製タンク (3) に添加して反応させるのが好ましい。珪素化合物としては、任意のものが使用できるが、珪素、二酸化珪素などが好ましい。タンク (3) に回収された混酸液は所望組成となった後に抜き出される。

【 0 0 3 6 】

硝酸などの循環量は 5 0 0 ~ 1 0 0 0 [リットル / h r]、吸収塔 (1) への弗酸ガスの吹き込み量 (供給量) は 0. 3 ~ 0. 5 [リットル / h r] が好ましい。調製タンク (3) 内の硝酸 (又は弗酸と硝酸の混酸液) の温度は 3 0 ° C 以下とするのが好ましい。吸収塔 (1) では、無水弗酸を濃硝酸の持ち込む水に溶解させるために温度上昇が激しい。従って、吸収塔 (1) における温度は、反応物量などによらず、通常 2 0 ~ 4 0 ° C、好ましくは 2 0 ~ 3 0 ° C に調整するのがよい。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の混酸液の製造方法においては、発煙硝酸 (9 8 重量%硝酸水溶液) と工業用弗酸 (5 0 重量%水溶液) とを反応させて、得られた混酸液に所望量の珪酸化合物を添加する方法を採用してもよい。この反応の際には、発煙硝酸も弗酸も液体であるため、両者を混合した後に珪酸化合物を添加すればよい。従って、比較的容易に本発明の混酸液を製造することが出来るが、両方の酸における不純物濃度は、少なくとも 1 0 p p b 以下、特に 5 p p b 以下としておくことが好ましい。

【 0 0 3 8 】

本発明の混酸液の製造方法は、混酸液の組成変更に対応可能であり、しかも、安全性が高いため、反応物 (弗酸、硝酸、珪素など) の使用量や濃度を広範囲で変更でき、収率も良く、反応時間も短いという特徴がある。

【 0 0 3 9 】

(3) エッチング方法について：

本発明のエッチング方法は、少なくとも、弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含む混酸液を使用してシリコン基板をエッチング処理し、エッチング処理後の混酸液を定量分析し、弗酸濃度 2 ～ 1 5 %、硝酸濃度 2 5 ～ 4 0 重量% 及びヘキサフルオロ珪酸濃度 1 5 ～ 4 0 重量% となる様に当該組成の定量分析結果に基づいて濃度が低下した各成分を混酸液に補充し、エッチングプロセスに供給することを特徴とする。

【 0 0 4 0 】

エッチング方式としては、例えば、エッチング槽によるディップ式、コンベアによるスプレー式、スピコーターを使用したスピンエッチングによる枚葉式などが挙げられる。ディップ式によるウェハの浸漬の際は、混酸液が整流となる様に一定の方向に流し、エッチング槽壁に当たって乱流となることを避ける必要がある。混酸液にウェハを浸漬する際は、例えばテフロン製のキャリアにウェハをセットし、流れに対して平行に且つ回転させながら浸漬するのが好ましい。この操作によりキャリア部でのエッチング残りを防止することが出来る。

【 0 0 4 1 】

また、ウェハに付着した微細なゴミを除去するため、必要に応じて混酸液中にバブリングを行ってもよい。バブリングは、ウェハ表面の反応熱の拡散、ウェハの酸化反応により生成される過剰な NO_x を放出させて反応が平衡になるのを防ぐ等の効果があり、反応が安定しウェハの平坦度向上に有効である。これと同様の理由で、エッチング槽の底に振動板を設置し高周波振動させるメガソニック等を使用してもよい。回転数、流量、流速、バブラーの流量などは、ウェハの物性や望まれる平坦度に応じて適宜選択すればよいが、一般的に、回転数は 1 0 ～ 5 0 r p m、循環流量は 5 0 ～ 1 0 0 リットル/分、バブラーの流量は 2 0 ～ 8 0 リットル/分の範囲が適当である。エッチング時の混酸液の温度は、通常 2 0 ～ 3 5 °C、好ましくは 2 5 ～ 3 5 °C である。

【 0 0 4 2 】

エッチングプロセス後の処理においては、例えばシリコンウェハのエッチング

プロセス終了後は、一般的には速やかに超純水による洗浄を行う。ウェハの引き上げから洗浄までの所要時間は 0.5 秒以内が好ましい。また、洗浄槽内の超純水は洗浄中 3 回程度の入れ替えを行い、超純水の入替え時間も速やかに行うことが好ましい。そのためには例えば QDV (クイック ダンプ バルブ) 等を使用すればよい。

【0043】

エッチングプロセス使用後の混酸液からのヘキサフルオロ珪酸およびエッチングで生成する水の除去方法としては、例えば、減圧下にて混酸液を加熱し、ヘキサフルオロ珪酸を四弗化珪素 (SiF_4) として水と共に気体分離すればよい。

【0044】

本発明の混酸液で例えばシリコンウェハをエッチングした場合、シリコンと硝酸の酸化反応および酸化膜の除去反応により、硝酸および弗酸が消費されて減少する。そして、これらの反応によりヘキサフルオロ珪酸と水が生成して増加する。増加した相当分のヘキサフルオロ珪酸と水とは、混酸液の抜き出しによって抜き出され、必要に応じて精製した後にエッチングプロセスの混酸液として使用することが出来る。この際、このヘキサフルオロ珪酸と水の抜き出し量 (E) は、エッチング系内混酸液容量 (A)、エッチング液ヘキサフルオロ珪酸濃度 (B)、エッチング後のヘキサフルオロ珪酸濃度 (D) を利用した次の計算式で求められる。

【0045】

【数 1】

$$A - \{ (D - B) \times A \} = E$$

【0046】

エッチングにより生成するヘキサフルオロ珪酸重量は、前述の化学反応式から求めてもよい。上記の抜き出し操作で減少した硝酸および弗酸を補充するためには高濃度の硝酸および弗酸またはこの混酸液が必要となるが、本発明の混酸液の製造方法では、これらの高濃度の酸液を容易に製造できるため、酸性成分の補充が容易となる。

【0047】

また、エッチングプロセスから排出される混酸液廃液から、ヘキサフルオロ珪酸を除去し、本発明の混酸液の製造方法に従って、無水弗酸と電子工業用の 7 0 重量%硝酸を混合することによりエッチングプロセスに補充するための補充液を調製することで、再度エッチングプロセスに使用する混酸液を容易に調製することが出来、廃液の再利用が容易となる。

【 0 0 4 8 】

以上の様に、本発明のエッチング方法においては、エッチングプロセスにおける混酸液のリサイクル使用が容易に行える。これは、エッチングプロセスにおいて生成するヘキサフルオロ珪酸を除去して純度の高い混酸液を製造できることに基づく。生成するヘキサフルオロ珪酸を除去せずにそのまま再度エッチングプロセスに使用してもよいが、長期間の使用によりヘキサフルオロ珪酸が蓄積され、エッチング速度が低下し、ウェハ引き上げの障害となる場合がある。従って、ヘキサフルオロ珪酸は適宜に除去すればよい。

【 0 0 4 9 】

混酸液をリサイクルして再びエッチングプロセスに使用する際、混酸液への各酸成分の補充は、当該エッチングプロセスに循環される混酸液に添加することにより行えばよい。この際、エッチングプロセスでの使用済み混酸液を一旦循環系より分取し、不純物の除去と必要酸成分の補充を行った後に循環系に戻してもよいが、エッチング処理後の混酸液の一部を循環系より抜き取り、抜き取った混酸液からヘキサフルオロ珪酸を除去して得られた混酸液を（必要に応じて酸成分を補充して）当該循環系へ補充するならば、連続的で且つ自動的にエッチングプロセスを遂行できる利点がある。循環系から抜き出す混酸液の割合は、装置によって適宜選択すればよいが、エッチングプロセス系内の混酸液保有量の 2 ～ 5 重量%を抜き取るならば、循環系の安定化が図られるので好ましい。この際、混酸液のリサイクルに際しての定量分析方法としては、任意であるが、例えば特開平 1 1 - 1 9 4 1 2 0 号公報などに記載の方法を採用すればよい。

【 0 0 5 0 】

本発明の混酸液は、特にシリコン基板またはシリコン薄膜を主体とする半導体装置の製造で使用した場合、正確なエッチングプロセスを再現し、精度良く且つ

工業的に安定して微細な回路製造を行えるという効果を発揮する。例えば、シリコン基板上にシリコン酸化膜を成長させた後にフォトリソグラフィ工程や現像工程などの操作により回路を形成する半導体装置の製造工程中、特に下地に残っているシリコン酸化膜の除去、または、ウエハ上に付着した金属などの不純物除去を目的としたエッチング等の工程において、本発明の混酸液を使用したエッチングプロセスは、使用目的に合致した種々のエッチング速度が得られるという工業的に極めて優れた効果を奏する。

【0051】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない範囲において、以下の実施例に限定されるものではない。

【0052】

混酸液製造装置は、図1に示したのと同様の装置を使用した。吸収塔(1)の直径は100mm、高さは1000mm、調製タンク(3)は20Lである。組成の分析については次の様に行った。すなわち、本発明で製造した弗酸/硝酸/ヘキサフルオロ珪酸の混酸液4mlを脱炭酸水100mlと混合して滴定試料溶液を調製し、この滴定試料溶液2mlとアセトン70mlを混合し、フッ素樹脂被覆回転子を投入後、非水中和滴定装置(三菱化学社製、商品名「GT-07」)を使用し、窒素ガスを流しながら1/10NaOHエタノール標準液を使用して滴定した。滴定結果として、硝酸、ヘキサフルオロ珪酸、弗酸および酢酸などの当量点に対応する三つの変曲点を得、これから濃度を導いた。

【0053】

また、別に、上記の滴定試料溶液1.7mlと水250mlを混合し、紫外部吸光光度法分析装置(日立製作所製、商品名「u-2001」)を使用して302.0mmの硝酸に固有の波長の光源により吸光度から硝酸濃度を測定した。

【0054】

実施例1～4及び比較例1～3

表1に示す混酸液を製造した。すなわち、実施例1の場合は、調製タンク(3)に硝酸(70重量%)7690gを仕込み、循環量700[リットル/h r]

で循環し、また、弗酸ポンベ（５）から弗酸ガス 2 3 1 0 g を吸収塔（１）に供給し、８時間吸収混合を行って混酸液を製造した。次いで、調製タンク（３）に珪素 4 4 3 g を添加し、ヘキサフルオロ珪酸濃度が 2 5 % 重量% の本発明の混酸液を得た。

【 0 0 5 5 】

実施例 2 ～ 3 の場合は、所望の混酸液におけるヘキサフルオロ珪酸、硝酸、弗酸の各濃度から逆算して、製造に使用する各々の量を適宜変更して、本発明の混酸液を製造した。また、比較例 1 及び 2 の場合も同様にして混酸液を得た。実施例 4 及び比較例 3 の場合は、市販の電子工業用酸である 7 0 重量% 硝酸と 5 0 重量% 弗酸を使用し、表 1 に示した所望の組成となる様に珪酸添加量を適宜変更して添加し、所望の混酸液を調製した。表 1 に示す組成中、表示成分以外の残余部分は水である。

【 0 0 5 6 】

各混酸液 1 0 L をポリエチレン製のエッチング槽に分取し、直径 1 5 0 m m のラッピング処理後のシリコンウエハをキャリアに 3 枚セットして、エッチング槽に静かに浸漬し、１分後にキャリアを引き上げて直ちに超純水で水洗した。そして、エッチング前後の重量を電子天秤（メトラー製）で測定し、その重量差をエッチング量とした。この際、ウエハは静止状態とした。すなわち、回転、揺動、バブリング、液循環は行わなかった。エッチングは室温にて行った。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

	混酸液組成（重量％）					エッチング速度と安定性			廃液利用 の可否	暴 走 の 有無
	弗酸	硝酸	酢酸	磷酸	珪酸	g / 分	$\mu\text{m} / \text{s}$	安定性		
実施例 1	5	36	-	-	25	1.7	40	◎	◎	無し
実施例 2	3	32	-	-	30	0.8	18	◎	○	無し
実施例 3	8	38	-	-	15	3.4	80	◎	◎	無し
実施例 4	2	26	-	-	35	0.4	10	○	○	無し
比較例 1	8	36	20	-	5	2.6	60	△	×	無し
比較例 2	3	29	-	30	6	0.5	12	×	△	有り
比較例 3	8	37	-	-	13	4.3	100	○	◎	無し

【0058】

表中の「珪酸」はヘキサフルオロ珪酸を示し、「エッチングの安定性」及びエッチング使用後の混酸液についての「廃液利用の可否」（金属表面洗浄としての再利用の容易性）の記号の意義は次の通りである。

【0059】

【表 2】

<エッチングの安定性>

◎：安定している。

○：実用上問題ない。

△：やや不安定である（且つウエハ種によりエッチング速度が速すぎる場合がある）。

×：不安定である。

【0060】

【表3】

＜廃液利用の可否＞

◎：刺激臭がなく且つ溶液中の不純物もなく良好な状態である。

○：刺激臭は実用上問題ないが、使用場面によって酸性成分の追加が必要である。

△：刺激臭が強くて使用上問題がある。

×：刺激臭が強くて使用に耐え得ない。

【0061】

表1から明らかな様に、本発明の混酸液は、優れたエッチング速度および安定性ならびに廃液可能性を有する。そして、この様に最適なエッチング速度を有する本発明の混酸液を使用したエッチングプロセスでは、シリコン等の半導体基板などの基板特性を示す光沢値が高くなり、良好な基板が得られる。比較例1及び2では安定性および廃液利用性に欠けるものであり、比較例3は、安定しているがエッチング速度が速く、実用性に欠ける。

【0062】

【発明の効果】

本発明の混酸液は、所望のエッチング速度を有してエッチングプロセスにて優れた効果を発揮する。更に、従来の混酸液とは異なり、酢酸、磷酸などの廃棄の際に環境負荷の大きい酸を必須としないため、臭気の問題を生じないことは勿論、廃棄物問題の負荷を軽減出来る。また、本発明の混酸液の製造方法によれば、簡便な方法によって高濃度の混酸液を製造することが可能となる。更に、本発明の場合、エッチングプロセスでの使用済み混酸廃液から含有されているフルオロ珪酸を分離することによって容易にリサイクルが可能であり、得られた混酸液を他分野へ再利用することが容易となる等、産業上極めて有意義な効果をも有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の混酸液製造に使用する製造設備の一例の説明図

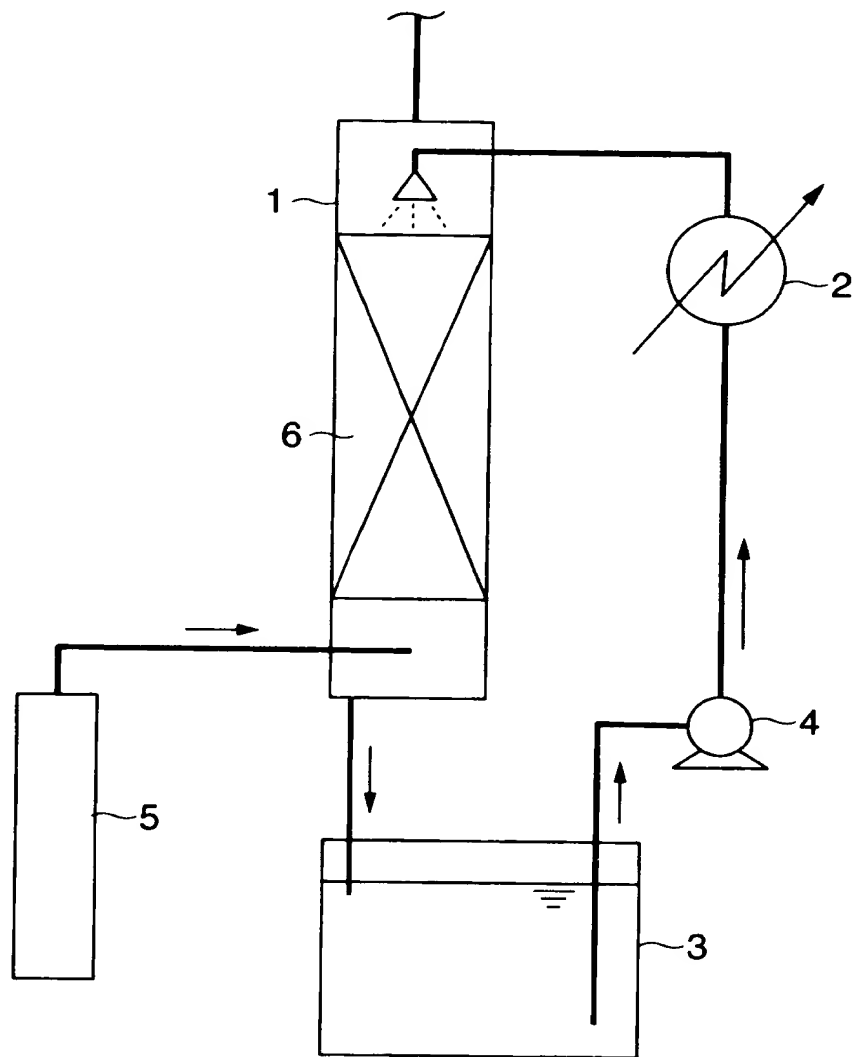
【符号の説明】

- 1 : 吸収塔
- 2 : 冷却器
- 3 : 調製タンク
- 4 : 循環ポンプ
- 5 : 弗酸ポンペ
- 6 : ラシヒリング

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特にシリコンウエハに要求されるウエハの平坦度、光沢度の向上を図り、ウエハ全体の「うねり」を抑制でき、好適なエッチング速度を容易に選択でき、安定したエッチングレイトを持続でき、更には、容易に再利用が出来、再利用場面が拡大された、エッチングプロセスにおける混酸液を提供する。

【解決手段】 少なくとも、弗酸、硝酸およびヘキサフルオロ珪酸を含むエッチングプロセスにおける混酸液であって、ヘキサフルオロ珪酸濃度が15～40重量%である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名 三菱化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000230652]

1. 変更年月日 1990年 8月20日
[変更理由] 新規登録
住 所 福島県いわき市小名浜字高山34番地
氏 名 日本化成株式会社